



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109331864 B

(45)授权公告日 2019.12.31

(21)申请号 201811256000.2

(22)申请日 2018.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109331864 A

(43)申请公布日 2019.02.15

(73)专利权人 东莞东阳光科研发有限公司
地址 523871 广东省东莞市长安镇振安中
路368号

(72)发明人 李义涛 余航 何鑫 唐火强
黄永锋 张宏清

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.
B01J 29/76(2006.01)
C07C 21/18(2006.01)
C07C 17/269(2006.01)

(56)对比文件

CN 104370690 A,2015.02.25,
CN 104370690 A,2015.02.25,
CN 105772042 A,2016.07.20,
CN 106669837 A,2017.05.17,
CN 104370690 A,2015.02.25,
CN 106536462 A,2017.03.22,
CN 106540690 A,2017.03.29,
CN 106669837 A,2017.05.17,
CN 102015592 A,2011.04.13,
CN 107262092 A,2017.10.20,
CN 106540690 A,2017.03.29,
赵波等.(顺)-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的
合成研究进展.《化工进展》.2014,
陈亚萍等.1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的中
国专利统计与分析.《化工生产与技术》.2015,第
22卷(第6期),

审查员 李素燕

权利要求书3页 说明书8页

(54)发明名称

一种氢化偶联催化剂及其制备方法及制备
1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种氢化偶联催化剂及其制备
方法及制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,
所述催化剂通过载体负载金属盐得到,所述金属
盐包括钨盐,还包括钨盐或镍盐中的至少一种,
所述催化剂经过催化剂前驱体制备和催化剂活
化得到.本发明还涉及一种制备1,1,1,4,4,4-六
氟-2-丁烯的方法,所述方法为在所述氢化偶联
催化剂的作用下,在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,
2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,
4-六氟-2-丁烯,该制备方法的原料易得,工艺简
单,可一步获得产物,反应条件温和,且反应副产
物易分离。

1. 一种使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的氢化偶联催化剂,其特征在于,所述催化剂包括载体以及负载在所述载体上的金属,所述金属包括钌,还包括钯或镍中的至少一种;所述金属还包括钴、钾或铜中的任意一种或至少两种的组合;

所含钌为载体质量的0.5-5%,所含钯或镍为载体质量的0-3%,且二者不同时为0,所含钴、钾或铜为载体质量的0-2%不包括0。

2. 根据权利要求1所述的氢化偶联催化剂,其特征在于,所述载体为4A分子筛、氧化铝、部分氟化氧化铝或活性炭中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求2所述的氢化偶联催化剂,其特征在于,所述载体为4A分子筛。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的氢化偶联催化剂的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 催化剂前驱体制备:将载体在金属的盐溶液中浸渍,干燥、焙烧后得到催化剂前驱体;

(2) 催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体在 N_2 氛围下预处理,而后在 H_2 气氛中进行活化,得到所述氢化偶联催化剂。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述浸渍的方法为自然浸渍法或旋蒸浸渍法。

6. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述浸渍使用的溶剂包括去离子水和/或无水乙醇。

7. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述浸渍的时间为1-24h。

8. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述干燥的温度为60-150℃。

9. 如权利要求8所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述干燥的温度为90-120℃。

10. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述干燥的时间为1-24h。

11. 如权利要求10所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述干燥的时间为6-12h。

12. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的温度为250-400℃。

13. 如权利要求12所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的温度为300-350℃。

14. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的时间为1-12h。

15. 如权利要求14所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述焙烧的时间为2-7h。

16. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述金属的盐溶液中钌盐的用量使得其中所含钌为载体质量的0.5-5%。

17. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述金属的盐溶液中钯盐或镍盐的用量使得其中所含钯或镍为载体质量的0-3%,且二者不同时为0。

18. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述金属的盐溶液中钴盐、钾盐或铜盐的用量分别使得钴、钾或铜为载体质量的0-2%不包括0。

19. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述催化剂前驱体制备的具体步骤为:

用溶剂分别溶解钌盐和其他金属盐分别得到浸渍液I和浸渍液II,将载体在浸渍液I中进行浸渍1-24h,在60-150℃下干燥1-24h,而后再将干燥后的载体在浸渍液II中进行浸渍

1-24h,再次在60-150℃下干燥1-24h,N₂气氛中在250-400℃下焙烧1-12h,得到催化剂前驱体。

20.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述催化剂活化的具体步骤为:将步骤(1)得到的催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入N₂吹扫反应管,在N₂气氛中预处理,再通入H₂进行活化,得到氢化催化剂。

21.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预处理的温度为100-300℃。

22.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预处理的温度为150-200℃。

23.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预处理的时间为1-12h。

24.如权利要求23所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述预处理的时间为3-6h。

25.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述活化的温度为200-300℃。

26.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述活化的时间为1-12h。

27.如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述活化的时间为3-8h。

28.一种制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,其特征在于,所述方法为在权利要求1-3中任一项所述氢化偶联催化剂作用下,在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

29.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述偶联反应在固定床反应器内进行。

30.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述偶联反应中1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为10-80g/h。

31.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述偶联反应中H₂的流量为20-120mL/min。

32.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述偶联反应的温度为200-300℃。

33.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述偶联反应的压力为0.1-0.5Mpa。

34.如权利要求28所述的方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1)催化剂前驱体制备:将载体在金属的盐溶液中浸渍,干燥、焙烧后得到催化剂前驱体;

(2)催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体在N₂氛围下预处理,而后在H₂气氛中进行活化,得到氢化偶联催化剂;

(3)在步骤(2)得到的氢化偶联催化剂作用下,在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

35.如权利要求28所述的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)催化剂前驱体制备:用溶剂分别溶解钨盐和其他金属盐分别得到浸渍液I和浸渍液II,将载体在浸渍液I中进行浸渍1-24h,在60-150℃下干燥1-24h,而后再将干燥后的载体在浸渍液II中进行浸渍1-24h,再次在60-150℃下干燥1-24h,N₂气氛中在250-400℃下焙烧1-12h,得到催化剂前驱体;

(2)催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入N₂吹扫反应管,N₂气氛中在100-300℃下预处理1-12h;再于H₂气氛中在200-300℃下活化1-12h,得到氢化偶联催化剂;

(3)目标产物合成:在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料在步骤(2)得到的氢

化偶联催化剂的催化下,在固定床反应器内进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯;其中,所述反应中1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为10-80g/h,所述H₂的流量为20-120mL/min,所述偶联反应的温度为200-300℃,压力为0.1-0.5MPa。

一种氢化偶联催化剂及其制备方法及制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂领域,涉及一种氢化偶联催化剂及其制备方法及一种制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。

背景技术

[0002] 氟氯烃类化合物是饱和烃的碳氟衍生物,由于其化学性质稳定、无毒、不易燃、不易爆、低成本,长期以来被广泛用作发泡剂、制冷剂、清洗剂等。大量的实验研究表明氟氯烃类化合物具有较高的臭氧消耗潜值,会缓慢破坏大气臭氧层,对全球的生态构成了威胁。氟代烃的臭氧消耗潜能值为零,但依然具有很高的全球变暖潜值,温室效应强烈,对全球气候产生不利影响。而1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯作为氢氟烯烃类物质,其臭氧层消耗潜值为零,温室效应潜值极低(约为9.7),对环境影响很小,且因其性能与氟氯烃类发泡剂相近,而被认为是新一代绿色环保发泡剂,主要作为冰箱、板材聚氨酯绝热材料发泡剂、制冷剂和气雾剂等。

[0003] 随着对1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯产品研究的不断深入,其应用领域也在不断地拓展,其被认为是一种具有良好应用前景和广阔市场前景的产品。因此,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的合成方法受到氟化工界的广泛关注。至今,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的合成方法主要可以分为:直接氟化C4化合物合成得到;氟利昂类化合物经偶联反应制备得到;由卤代甲烷与卤代烯烃经调聚反应等方法制备得到。

[0004] CN103172489B公开了一种以1,1,1,4,4,4-六氟丁烷为原料,与卤素混合后进行卤化反应得到卤代六氟丁烷,后经过碱液消去反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。该方法所用原料价格高且难以得到,需要消耗大量的氟化试剂,成本高,污染大。

[0005] CN103193586B公开了一种以六氯丁二烯为原料,在催化剂存在下与氟化氢进行反应生成1,1,1,4,4,4-2,3-二氯丁烷,再通过还原脱氯反应生成1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。该方法所用原料价格高且难以得到,需要消耗大量的氟化试剂,成本高,污染大。

[0006] CN106536462A公开了一种以1,1,1-三氟三氯乙烷为原料,与氢气接触后得到中间产物,经两次加氢后,再在相转移剂催化剂存在下,利用碱性水溶液中碱金属氢氧化物脱去氯化氢得到六氟-2-丁炔,进一步使用林德拉催化剂选择性加氢得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。该制备方法的步骤较多,工艺复杂。

[0007] CN104370690B公开了一种以1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷和氯代乙烯为原料,分三步合成反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。该制备方法的步骤较多,且能耗高。

[0008] CN102015592B公开了一种以2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷为原料,在铜、酰胺溶剂和2,2'-联吡啶的存在下液相反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。该方法需要使用大量铜,因此会产生较多难以回收的铜盐,生产成本低。

[0009] 因此,开发出一种原料易得、工艺简单、反应条件温和、易于连续生产且副产物易分离的合成1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法是很有必要的。

发明内容

[0010] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种氢化偶联催化剂及其制备方法及制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法。

[0011] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 一方面,本发明提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括载体以及负载在所述载体上的金属盐,所述金属盐包括钨盐,还包括钨盐或镍盐中的至少一种。

[0013] 在本发明中,所述催化剂由于负载有钨盐,以及钨盐或镍盐中的至少一种,使得钨盐与钨盐和/或镍盐配合,使得得到的催化剂在氢化作用以及分子间的偶联作用之间获得较好的平衡,取得较好的氢化偶联作用。

[0014] 在本发明中,如果该催化剂中只含有钨盐,一方面成本比较高,更重要的是没有助剂的使用,钨盐分布不均、作用单一,偶联选择性不高,而如果催化剂中负载钨盐和/或镍盐,则催化剂的氢化效果增强,偶联作用减弱,使得单体更多地转化为过度加氢产物,副产物增多,难以得到偶联产物。

[0015] 在本发明中,所述金属盐还包括钴盐、钾盐或铜盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0016] 优选地,所述载体为4A分子筛、氧化铝、部分氟化氧化铝或活性炭中的任意一种或至少两种的组合,优选4A分子筛。

[0017] 在本发明中,钴盐、钾盐或铜盐作为主金属盐(钨盐、钨盐、镍盐)的助剂金属,有助于主金属盐的分散,通过对催化剂的配方进行设计,调节催化剂的多种助剂组合和载体类型,利用主活性金属和助剂金属的协同作用,可有效提高催化剂的偶联活性,也可减少催化反应中的杂质产生。

[0018] 另一方面,本发明还提供一种如上所述氢化偶联催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (1) 催化剂前驱体制备:将载体在金属盐中浸渍,干燥、焙烧后得到催化剂前驱体;

[0020] (2) 催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体在N₂氛围下预处理,而后在H₂气氛中进行活化,得到所述氢化偶联催化剂。

[0021] 在本发明中,步骤(1)所述浸渍的方法包括但不限于自然浸渍法或旋蒸浸渍法。

[0022] 优选地,步骤(1)所述浸渍使用的溶剂包括去离子水和/或无水乙醇。

[0023] 优选地,步骤(1)所述浸渍的时间为1-24h,例如1h、2h、4h、6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h或24h等。

[0024] 优选地,步骤(1)所述干燥的温度为60-150℃,例如60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃或150℃等,优选90-120℃。

[0025] 优选地,步骤(1)所述干燥的时间为1-24h,例如1h、2h、4h、6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h或24h等,优选6-12h。

[0026] 优选地,步骤(1)所述焙烧的温度为250-400℃,例如250℃、270℃、300℃、320℃、350℃、370℃、380℃或400℃等,优选300-350℃。

[0027] 优选地,步骤(1)所述焙烧的时间为1-12h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h或12h等,优选2-7h。

[0028] 在本发明中,所述钨盐的用量使得其中所含钨为载体质量的0.5-5%,例如0.5%、

1%、2%、3%、4%或5%等。在本发明中,钌用量以原料的用量计算,如果用量过低降低偶联选择性,用量过高成本太高。

[0029] 优选地,所述钯盐或镍盐的用量使得其中所含钯或镍为载体质量的0-3%,例如0、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%或3%等,且二者不同时为0。在本发明中,如果钯盐或镍盐的用量过多容易发生加氢反应,生成1,1,1-三氟-2-氯乙烷、1,1,1-三氟乙烷等过度加氢产物。

[0030] 优选地,所述钴盐、钾盐或铜盐的用量分别使得钴、钾或铜为载体质量的0-2%,例如0、0.5%、0.8%、1%、1.5%、1.7%或2%等,如果钴盐、钾盐或铜盐的用量过高,则会降低偶联选择率。

[0031] 在本发明中,步骤(1)所述催化剂前驱体制备的具体步骤为:用溶剂分别溶解钌盐和其他金属盐分别得到浸渍液I和浸渍液II,将载体在浸渍液I中进行浸渍1-24h,在60-150℃下干燥1-24h,而后再将干燥后的载体在浸渍液II中进行浸渍1-24h,再次在60-150℃下干燥1-24h,N₂气氛中在250-400℃下焙烧1-12h,得到催化剂前驱体。

[0032] 采用多次浸渍的工艺,对主活性金属、助剂金属分开进行负载,可以改变活性组分在催化剂孔道中的分布情况,能更有效地提高金属在载体中的分散性。

[0033] 步骤(2)所述催化剂活化的具体步骤为:将步骤(1)得到的催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入N₂进行高温出水,吹扫反应管,在N₂气氛中预处理,再通入H₂进行活化,得到氢化催化剂。

[0034] 优选地,步骤(2)所述预处理的温度为100-300℃,例如100℃、120℃、150℃、180℃、200℃、230℃、250℃、280℃或300℃等,优选150-200℃。

[0035] 优选地,步骤(2)所述预处理的时间为1-12h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h或12h等,优选3-6h。

[0036] 优选地,步骤(2)所述活化的温度为200-300℃,例如200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃或300℃等。

[0037] 优选地,步骤(2)所述活化的时间为1-12h,例如1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h或12h等,优选3-8h。

[0038] 再一方面,本发明还提供一种制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,所述方法为在所述氢化偶联催化剂的作用下,在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

[0039] 在本发明中,所述偶联反应在固定床反应器内进行。

[0040] 优选地,所述偶联反应中1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为10-80g/h,例如10g/h、20g/h、30g/h、40g/h、50g/h、60g/h、70g/h或80g/h等。

[0041] 优选地,所述偶联反应中H₂的流量为20-120mL/min,例如20mL/min、30mL/min、40mL/min、50mL/min、60mL/min、70mL/min、80mL/min、90mL/min、100mL/min、110mL/min或120mL/min等。

[0042] 优选地,所述偶联反应的温度为200-300℃,例如200℃、220℃、250℃、270℃、300℃、320℃、350℃、380℃或400℃等。

[0043] 优选地,所述偶联反应的压力为0.1-0.5MPa,例如0.1MPa、0.15MPa、0.2MPa、0.25MPa、0.3MPa、0.35MPa、0.4MPa、0.45MPa或0.5MPa等。

[0044] 在本发明中,所述偶联反应为固定床反应,属于连续反应。

[0045] 在本发明中,所述制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法包括以下步骤:

[0046] (1) 催化剂前驱体制备:将载体在金属盐中浸渍,干燥、焙烧后得到催化剂前驱体;

[0047] (2) 催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体在N₂氛围下预处理(此处目的不是干燥、焙烧,而是排出气体),而后在H₂气氛中进行活化,得到氢化偶联催化剂;

[0048] (3) 在步骤(2)得到的氢化偶联催化剂作用下,在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。

[0049] 作为本发明的优选技术方案,所述制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法具体包括以下步骤:

[0050] (1) 催化剂前驱体制备:用溶剂分别溶解钌盐和其他金属盐分别得到浸渍液I和浸渍液II,将载体在浸渍液I中进行浸渍1-24h,在60-150℃下干燥1-24h,而后再将干燥后的载体在浸渍液II中进行浸渍1-24h,再次在60-150℃下干燥1-24h,N₂气氛中在250-400℃下焙烧1-12h,得到催化剂前驱体;

[0051] (2) 催化剂活化:将步骤(1)得到的催化剂前驱体填充于固定床反应器内,通入N₂进行高温出水,吹扫反应管,N₂气氛中在100-300℃下预处理1-12h;再于H₂气氛中在200-300℃下活化1-12h,得到氢化偶联催化剂;

[0052] (3) 目标产物合成:在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料在步骤(2)得到的氢化偶联催化剂的催化下,在固定床反应器内进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯;其中,所述反应中1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为10-80g/h,所述H₂的流量为20-120mL/min,所述偶联反应的温度为200-300℃,压力为0.1-0.5MPa。

[0053] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0054] 本发明的氢化偶联催化剂具有加氢和偶联作用,通过负载的钌盐与钡盐和/或镍盐的配合,使得催化剂在氢化作用以及分子间的偶联作用之间获得较好的平衡,取得较好的氢化偶联作用,利用该催化剂催化制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,可以使得原料1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷经过适当的氢化偶联得到产物,其工艺简单,可一步获得产物,反应条件温和,且反应过程中的副产物为低碳化合物,其沸点较低,可通过蒸馏、精馏等常规手段进行分离实现对目标产物的提纯,得到较纯净的产物,产物收率高。

具体实施方式

[0055] 实施例1

[0056] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括4A分子筛以及负载在4A分子筛上的金属盐,所述金属盐为钌盐、钡盐、镍盐和铜盐。

[0057] 其制备方法包括以下步骤:

[0058] 用去离子水分别溶解4.46g RuCl₃·H₂O和3.19g PdCl₃(所用三氯化钡钡含量47%wt)、14.87g Ni(NO₃)₂·6H₂O、4.23g CuCl₂分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g 4A分子筛在浸渍液I中自然浸渍24h,在110℃下干燥10h,而后再将干燥后的4A分子筛在浸渍液II中自然浸渍24h,再次在110℃下干燥10h,N₂气氛中在320℃下焙烧6h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填充于固定床反应器内,通入N₂吹扫反应管,排出空气,N₂气氛中在170℃下预处理5h;再于H₂气氛中在220℃下活化3h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0059] 实施例2

[0060] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括部分氟化氧化铝以及负载在部分氟化氧化铝上的金属盐,所述金属盐为钨盐、钼盐、钴盐和钾盐。

[0061] 其制备方法包括以下步骤:

[0062] 用去离子水分别溶解1.12g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和6.38g PdCl_3 、6.06g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.95g KCl 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g部分氟化氧化铝在浸渍液I中旋蒸浸渍1.5h,在100℃下干燥9h,而后再将干燥后的部分氟化氧化铝在浸渍液II中旋蒸浸渍1.5h,再次在100℃下干燥9h, N_2 气氛中在300℃下焙烧7h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在190℃下预处理4h;再于 H_2 气氛中在250℃下活化6h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0063] 实施例3

[0064] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括活性炭以及负载在活性炭上的金属盐,所述金属盐为钨盐、镍盐、钴盐和铜盐。

[0065] 其制备方法包括以下步骤:

[0066] 用去离子水分别溶解6.69g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和12.39g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.04g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.12g CuCl_2 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g活性炭在浸渍液I中旋蒸浸渍1h,在100℃下干燥9h,而后再将干燥后的活性炭在浸渍液II中旋蒸浸渍1h,再次在100℃下干燥9h, N_2 气氛中在300℃下焙烧7h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在150℃下预处理6h;再于 H_2 气氛中在210℃下活化5h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0067] 实施例4

[0068] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括活性炭以及负载在活性炭上的金属盐,所述金属盐为钨盐、镍盐、钼盐和钾盐。

[0069] 其制备方法包括以下步骤:

[0070] 用去离子水分别溶解8.92g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和7.43g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、4.26g PdCl_3 、2.86g KCl 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g活性炭在浸渍液I中自然浸渍24h,在110℃下干燥7h,而后再将干燥后的活性炭在浸渍液II中自然浸渍24h,再次在110℃下干燥7h, N_2 气氛中在350℃下焙烧3h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在200℃下预处理3h;再于 H_2 气氛中在200℃下活化8h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括氧化铝以及负载在氧化铝上的金属盐,所述金属盐为钨盐、镍盐、钴盐和钾盐。

[0073] 其制备方法包括以下步骤:

[0074] 用去离子水分别溶解2.23g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和4.96g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2.02g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.81g KCl 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g氧化铝在浸渍液I中旋蒸浸渍1h,在120℃下干燥6h,而后再将干燥后的氧化铝在浸渍液II中旋蒸浸渍1h,再次在120℃下干燥6h, N_2 气氛中在340℃下焙烧2h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在160℃下预处理5h;再于 H_2 气氛中在240℃下活

化6h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0075] 实施例6

[0076] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括4A分子筛以及负载在4A分子筛上的金属盐,所述金属盐为钨盐、钼盐、钴盐和铜盐。

[0077] 其制备方法包括以下步骤:

[0078] 用去离子水分别溶解11.15g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和4.26g PdCl_3 、8.08g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、1.06g CuCl_2 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g 4A分子筛在浸渍液I中旋蒸浸渍1h,在100°C下干燥8h,而后再将干燥后的4A分子筛在浸渍液II中旋蒸浸渍1h,再次在100°C下干燥8h, N_2 气氛中在310°C下焙烧5h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在180°C下预处理4h;再于 H_2 气氛中在230°C下活化4h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0079] 实施例7

[0080] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括4A分子筛以及负载在4A分子筛上的金属盐,所述金属盐为钨盐和钼盐。

[0081] 其制备方法与实施例1中的制备方法一致,区别在于浸渍液中仅含有6.69g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和4.26g PdCl_3 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g部分氟化氧化铝在浸渍液I中自然浸渍24h,在120°C下干燥7h,而后再将干燥后的4A分子筛在浸渍液II中自然浸渍24h,再次在120°C下干燥7h, N_2 气氛中在310°C下焙烧7h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在200°C下预处理4h;再于 H_2 气氛中在230°C下活化5h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0082] 实施例8

[0083] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂包括4A分子筛以及负载在4A分子筛上的金属盐,所述金属盐为钨盐和镍盐。

[0084] 其制备方法与实施例1中的制备方法一致,区别在于浸渍液中仅含有6.69g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和9.91g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别得到浸渍液I和浸渍液II,将50g 4A分子筛在浸渍液I中自然浸渍24h,在90°C下干燥10h,而后再将干燥后的4A分子筛在浸渍液II中自然浸渍24h,再次在90°C下干燥10h, N_2 气氛中在340°C下焙烧4h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在160°C下预处理6h;再于 H_2 气氛中在200°C下活化6h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0085] 对比例1

[0086] 本实施例提供一种氢化偶联催化剂,所述催化剂通过氧化铝负载金属盐得到,所述金属盐为钨盐。

[0087] 其制备方法包括以下步骤:

[0088] 用去离子水溶解23.81g $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 得到浸渍液,将50g氧化铝在浸渍液中自然浸渍24h,在90°C下干燥11h, N_2 气氛中在330°C下焙烧4h,得到催化剂前驱体;将催化剂前驱体填装于固定床反应器内,通入 N_2 吹扫反应管,排出空气, N_2 气氛中在170°C下预处理5h;再于 H_2 气氛中在210°C下活化6h,得到所述氢化偶联催化剂。

[0089] 实施例9

[0090] 利用实施例1-8和对比例1得到的氢化偶联催化剂制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁

烯:

[0091] 在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料分别在实施例1-8和对比例1得到的氢化偶联催化剂的催化下,在固定床反应器内进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336),反应中通入1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为60g/h,所述H₂的流量为120mL/min,所述偶联反应的温度为260℃,压力为0.2MPa。

[0092] 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的转化率及HFO-1336、HCFC-336(1,1,1,4,4,4-六氟丁烷)的选择性如表1所示。

[0093] 表1

编号	R123 转化率 (%)	选择性(%)		
		HFO-1336	HCFC-336	偶联总计
对比例 1	22.4	5.9	47.8	53.7
实施例1	51.4	19.2	41.5	60.7
实施例2	45.7	14.3	40.9	55.2
[0094] 实施例3	46.9	22.7	44.8	67.5
实施例4	49.1	21.7	40.1	61.8
实施例5	43.8	19.1	39.3	58.4
实施例6	47.6	23.9	42.8	66.7
实施例7	36.1	13.0	39.4	52.4
实施例8	37.4	17.7	38.4	56.1

[0095] 实施例10

[0096] 利用实施例1和对比例1得到的氢化偶联催化剂1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯:

[0097] 在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料分别在实施例1和对比例1得到的氢化偶联催化剂的催化下,在固定床反应器内进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,反应中通入1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为10g/h,所述H₂的流量为20mL/min,所述偶联反应的温度为300℃,压力为0.5MPa。

[0098] 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的转化率及HFO-1336、HCFC-336的选择性如表2所示。

[0099] 表2

编号	R123 转化率 (%)	选择性(%)		
		HFO-1336	HCFC-336	偶联总计
[0100] 对比例 1	78.4	5.2	34.2	39.4
实施例1	89.7	14.5	34.1	48.6

[0101] 实施例11

[0102] 利用实施例2和对比例1得到的氢化偶联催化剂1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯:

[0103] 在H₂气氛中,使1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷原料分别在实施例2和对比例1得到的氢化偶联催化剂的催化下,在固定床反应器内进行偶联反应得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,反应中通入1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的流量为80g/h,所述H₂的流量为100mL/min,所述偶联反应的温度为200℃,压力为0.1MPa。

[0104] 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷的转化率及HFO-1336、HCFC-336的选择性如表3所示。

[0105] 表3

编号	R123 转化率 (%)	选择性(%)		
		HFO-1336	HCFC-336	偶联总计
[0106] 对比例 1	14.7	4.4	35.7	40.1
[0107] 实施例2	34.8	17.7	34.2	51.9

[0108] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的氢化偶联催化剂及其制备方法以及制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的方法,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。